

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-094144

(43)Date of publication of application : 06.04.2001

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 11-269365

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 22.09.1999

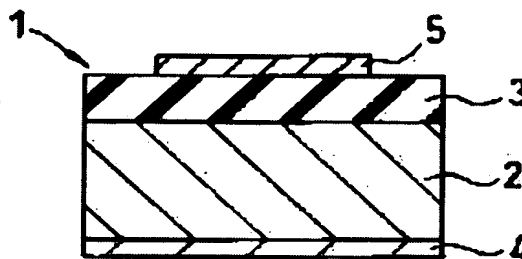
(72)Inventor : MIYATA KOICHI  
YOKOTA YOSHIHIRO  
INOUE KENICHI

## (54) DIAMOND ULTRAVIOLET RAY LIGHT-EMITTING ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ultraviolet light-emitting element of high lightemission efficiency and brightness which uses a diamond.

**SOLUTION:** An ultraviolet ray light-emitting element 1 comprises a semiconductor diamond layer 2, where a high-concentration B is added, and a dielectric layer 3 comprising ferroelectrics or high-dielectrics whose dielectric constant is 30 or above, formed on the diamond 2. The diamond layer 2 and the dielectric layer 3 are provided with a first electrode 4 and a second electrode 5 comprising metal such as gold, respectively.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3697495

[Date of registration] 15.07.2005

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The diamond ultraviolet-rays light emitting device characterized by having the 1st and 2nd electrodes which touch the semi-conductor diamond layer which added B, the dielectric layer which it is formed on this diamond layer and specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, and said diamond layer and said dielectric layer, respectively.

[Claim 2] The diamond ultraviolet-rays light emitting device characterized by having the semi-conductor diamond layer which added B, the 1st and 2nd dielectric layers which it is formed in both sides of this diamond layer, respectively, and specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, and the 1st and 2nd electrodes which touch said 1st and 2nd dielectric layers, respectively.

[Claim 3] The diamond ultraviolet-rays light emitting device characterized by having the dielectric layer which specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, the 1st and 2nd semi-conductor diamond layer which the laminating was carried out to the both sides, respectively, and added B, and the 1st and 2nd electrodes which touch said 1st and 2nd diamond layer, respectively.

[Claim 4] The diamond ultraviolet-rays light emitting device characterized by having the 1st and 2nd electrodes which touch the dielectric layer which specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, the semi-conductor diamond layer which the laminating was carried out to one field of this dielectric layer, and added B, the n-type-semiconductor layer by which the laminating was carried out to the field of another side of said dielectric layer, and said diamond layer and said n-type-semiconductor layer, respectively.

[Claim 5] Said dielectric layer is a diamond ultraviolet-rays light emitting device given in claim 1 characterized by thickness being 10Å thru/or 1 micrometer thru/or any 1 term of 4.

[Claim 6] Said dielectric layer is a diamond ultraviolet-rays light emitting device given in claim 1 characterized by consisting of one sort of ingredients chosen from the group which consists of barium titanate, PZT, PLZT, strontium titanate, and lithium niobate thru/or any 1 term of 5.

[Claim 7] A diamond ultraviolet-rays light emitting device given in claim 1 characterized by B atom consistency of said semi-conductor diamond layer being three or more [  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  ] thru/or any 1 term of 6.

[Claim 8] A diamond ultraviolet-rays light emitting device given in claim 1 characterized by being what resonates according to said reflector and emits the light by which has a reflector in the lateral portion of said diamond layer, and induced emission was carried out in said diamond layer thru/or any 1 term of 7.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the diamond ultraviolet-rays light emitting device which emits light efficiently in the ultraviolet rays of high brightness especially about the diamond ultraviolet-rays light emitting device used for optical measurement, sterilization, medicine, information processing, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] A diamond is excellent in thermal resistance, and although it is the description that an energy gap is as large as 5.5eV and it is usually an insulator, it can be semiconductor-ized by doping an impurity. Moreover, while dielectric breakdown voltage and saturation drift velocity of a diamond are large, it has the outstanding electrical characteristics that a dielectric constant is small. It is expected using such electrical characteristics that a diamond will be used as the electron device for an elevated temperature, high frequency, high electric field, or high power and an ingredient of a sensor.

[0003] Moreover, the application to the X-ray aperture and optical material which used high light transmission nature and a high refractive index for the application to the heat dissipation substrate ingredient using the application to the photosensor and light emitting devices also corresponding to a short wavelength field, such as ultraviolet rays using the energy gap of a diamond being large, and thermal conductivity being large, and the specific heat being small and the application list to the surface acoustic wave device which used into the matter the property of being the hardest etc. is studied. Furthermore, the diamond is used also for the antifriction section of a tool.

[0004] as the approach of forming artificially the diamond which has such an outstanding description -- CVD (vapor growth) -- the approach of doping impurities, such as B, and forming a p type semiconductor diamond into the approach of forming a diamond thin film by law and a diamond, is conventionally well-known. And the technique of the ultraviolet-rays light emitting device which used the diamond formed in JP,7-307487,A (henceforth the conventional example 1) and JP,10-81591,A (henceforth the conventional example 2) by doing in this way is indicated.

[0005] Drawing 10 is the sectional view showing the short wavelength light emitting device of a publication for the conventional example 1. As shown in drawing 10, the short wavelength light emitting device 100 consists of a 1st diamond layer 102 which consists of a p mold diamond of low resistance with which B was doped, and a 2nd diamond layer 103 which consists of a diamond of high resistance from the 1st diamond layer 102 formed on this 1st diamond layer 102. And the 1st metal electrode 104 is formed in the inferior-surface-of-tongue side of the 1st diamond layer 102, and the 2nd electrode 105 is formed in the predetermined field on the 2nd diamond layer 103. The 1st diamond layer 102 and the 2nd diamond layer 103 are formed by each in the cathode luminescence spectrum in a room temperature with the quality diamond with which recombination-radiation observation of the exciton is carried out.

[0006] When a negative electrical potential difference is impressed to the 1st electrode 104 of this short wavelength light emitting device 100 at forward and the 2nd electrode 105, the electron in the Fermi level in the 2nd electrode 105 passes the 2nd diamond layer 103 through devices, such as tunneling, and is poured in in the 1st diamond layer 102. And this electron recombines with the electron hole which exists in a valence band, and emits light. When a short wavelength light emitting

device given in this conventional example 1 impresses the electrical potential difference of -80V to the 2nd electrode 105, the spectrum which has the peak of luminescence reinforcement in wavelength of about 238nm is obtained.

[0007] Moreover, the diamond film can be formed by carrying out gaseous-phase composition on the substrate which becomes the conventional example 2 from platinum, a platinum alloy, iridium, an iridium alloy, nickel, a nickel alloy, silicon, or metal silicide in the diamond film and its formation approach of a publication, or the film. this time -- the crystal orientation on a substrate or the front face of the film -- or (111) (100) -- or it is a single crystal -- or (111) -- or (100) the crystal orientation of the diamond film formed on this substrate as it is what has the inclination of 10 degrees or less to the crystal face serves as diamond film which the crystal face (111) or (100) the crystal face which adjoins in a diamond film front face united. And band edge (ultraviolet rays) luminescence is observed by it doing in this way, carrying out gaseous-phase composition of the p mold diamond film on the platinum film, carrying out the laminating of the undoping diamond layer on it, forming the thin film electrode of aluminum by the photolithography on it further, producing a metal / intrinsic semiconductor / semi-conductor (MiS) junction diode, and impressing an electrical potential difference to the forward direction.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the ultraviolet-rays light emitting device which used these diamonds has the trouble that luminous efficiency is low and brightness is not fully obtained.

[0009] This invention is made in view of this trouble, and a diamond is used, and luminous efficiency is high and it aims at offering the ultraviolet-rays light emitting device which is high brightness.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The diamond ultraviolet-rays light emitting device concerning the 1st invention of this application is characterized by having the 1st and 2nd electrodes which touch the semi-conductor diamond layer which added B, the dielectric layer which it is formed on this diamond layer and specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, and said diamond layer and said dielectric layer, respectively.

[0011] The diamond ultraviolet-rays light emitting device concerning the 2nd invention of this application is characterized by having the semi-conductor diamond layer which added B, the 1st and 2nd dielectric layers which it is formed in both sides of this diamond layer, respectively, and specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, and the 1st and 2nd electrodes which touch said 1st and 2nd dielectric layers, respectively.

[0012] The diamond ultraviolet-rays light emitting device concerning the 3rd invention of this application is characterized by having the dielectric layer which specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, the 1st and 2nd semi-conductor diamond layer which the laminating was carried out to the both sides, respectively, and added B, and the 1st and 2nd electrodes which touch said 1st and 2nd diamond layer, respectively.

[0013] The diamond ultraviolet-rays light emitting device concerning the 4th invention of this application is characterized by having the 1st and 2nd electrodes which touch the dielectric layer which specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, the semi-conductor diamond layer which the laminating was carried out to one field of this dielectric layer, and added B, the n-type-semiconductor layer by which the laminating was carried out to the field of another side of said dielectric layer, and said diamond layer and said n-type-semiconductor layer, respectively.

[0014] Moreover, the diamond ultraviolet-rays light emitting device concerning the 1st thru/or the 4th invention of this application has a reflector in the lateral portion of said diamond layer, shall resonate according to said reflector and shall emit the light by which induced emission was carried out in said diamond layer.

[0015] Since the band gap of a diamond is as large as 5.5eV, it reduces the lattice defect in a diamond crystal, and if the diamond which raised crystal quality is used for a light emitting device, wavelength can emit light in ultraviolet rays 300nm or less by recombination radiation. An invention-in-this-application person etc. uses the semi-conductor diamond layer which added high-

concentration B from ultraviolet-rays luminescence of short wavelength being seen from a diamond. Furthermore, the result which did experiment research wholeheartedly in order to form the ultraviolet-rays light emitting device which makes ultraviolet rays with high luminous efficiency and brightness emit light, Form the dielectric layer which consists of the with a specific inductive capacity of 30 or more high dielectric or ferroelectric which adjoined the semi-conductor diamond layer which added high-concentration B, and an electrode is formed in this diamond layer and dielectric layer. When the negative electrical potential difference was impressed to the electrode by the side of a dielectric, it found out that an electron hole accumulation layer (electron hole gas) is formed near the interface with the dielectric layer of a semi-conductor diamond layer. Moreover, since the hole of a semi-conductor diamond layer and the electron of a metal electrode or a n-type-semiconductor layer recombined intensively and so much near the interface of the diamond layer by the side of a dielectric layer according to the tunneling effectiveness by making a dielectric layer into suitable thinness, the knowledge that the efficient ultraviolet-rays luminescence of high brightness arose was acquired. This invention is made by these knowledge. In addition, as an ultraviolet-rays light emitting device, required driver voltage, luminescence reinforcement, and the manufacture approach can be taken into consideration, and the component structure of the 1st proper invention of this application thru/or the 4th invention can be chosen.

[0016] In the diamond ultraviolet-rays light emitting device concerning the 1st invention of this application The semi-conductor diamond layer which added B, and the dielectric layer which it is formed on this diamond layer and specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, Since it has the 1st and 2nd electrodes which touch said diamond layer and said dielectric layer, respectively, The tunneling effectiveness of the electron which is in the Fermi level of the 2nd electrode by giving about a negative electrical potential difference in a forward electrical potential difference at the 2nd electrode arises in the 1st electrode, and an electron passes a dielectric layer and flows into a diamond layer. An electron hole accumulation layer is formed in coincidence in the field of the valence band which exceeded the Fermi level [ near / which touches the dielectric layer of a diamond layer / the interface ], and since the electron of the 2nd electrode and the electron hole of the electron hole accumulation layer of a diamond layer which passed the dielectric layer recombine, the ultraviolet rays of high brightness efficient in the partial field near [ which touches the dielectric layer of a diamond layer ] the interface can be acquired. Moreover, since the structure of a light emitting device is simple, it can manufacture easily and luminescence of ultraviolet rays can be obtained.

[0017] In the diamond ultraviolet-rays light emitting device concerning the 2nd invention of this application The semi-conductor diamond layer which added B, and the 1st and 2nd dielectric layers which it is formed in both sides of this diamond layer, respectively, and specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, Since it has the 1st and 2nd electrodes which touch said 1st and 2nd dielectric layers, respectively, By impressing a negative electrical potential difference for a forward electrical potential difference at the 2nd electrode at the 1st electrode The tunneling effectiveness of the electron in the Fermi level of the 2nd electrode arises, and an electron passes the 2nd dielectric layer, and this electron and the electron hole of the electron hole accumulation layer formed near the interface which touches the 2nd dielectric layer of a diamond layer recombine, and light is emitted in ultraviolet rays. Moreover, in the interface which touches the 1st dielectric layer of a diamond layer, the conduction band pars-basilaris-occipitalis level of the 1st dielectric layer is higher than the conduction band pars-basilaris-occipitalis level of a diamond layer, and since the electron near the interface cannot pass the 2nd dielectric layer with this obstruction, it is recombined with an electron [ near / where the electron hole of the 1st electrode touches the 1st dielectric layer of a diamond layer / the interface ], and emits light in ultraviolet rays. Thereby, the efficient ultraviolet rays of high brightness can be acquired in two partial fields near [ which touches both the dielectric layers of a diamond layer ] the interface. Moreover, although this light emitting device is electric-field mold luminescence and needs the high voltage for luminescence, since the RF drive is possible, very high brightness can be obtained.

[0018] In the diamond ultraviolet-rays light emitting device concerning the 3rd invention of this application The dielectric layer which specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, Since it has the 1st and 2nd semi-conductor diamond layer

which the laminating was carried out to the both sides, respectively, and added B, and the 1st and 2nd electrodes which touch said 1st and 2nd diamond layer, respectively, By impressing a negative electrical potential difference for a forward electrical potential difference at the 2nd electrode at the 1st electrode The Fermi level of the 1st diamond layer falls from the Fermi level of the 2nd diamond layer, and, thereby, the electron accumulated near the interface with the dielectric layer of the 2nd diamond layer passes a dielectric layer according to the tunneling effectiveness. And when this electron wave function and the wave function of the electron hole of the electron hole accumulation layer formed near the interface with the dielectric layer of the 1st diamond layer lap, an electron and an electron hole recombine and light is emitted in ultraviolet rays. In this way, the still more efficient ultraviolet rays of high brightness can be made to emit light in the partial field of the 2nd diamond layer. Moreover, the electrical potential difference of both directions can be impressed for the structure where the dielectric layer was put by the semi-conductor diamond layer from both sides. [0019] In the diamond ultraviolet-rays light emitting device concerning the 4th invention of this application The dielectric layer which specific inductive capacity becomes from the ferroelectric or high dielectric which is 30 or more, The semi-conductor diamond layer which the laminating was carried out to one field of this dielectric layer, and added B, Since it has the 1st and 2nd electrodes which touch the n-type-semiconductor layer (a n-type-semiconductor diamond layer is included) by which the laminating was carried out to the field of another side of said dielectric layer, and said diamond layer and said n-type-semiconductor layer, respectively, By impressing a negative electrical potential difference to the 1st electrode at forward and the 2nd electrode, the Fermi level of the 1st diamond layer falls, an electronic accumulation layer is formed near the interface which touches the dielectric layer of a n-type-semiconductor layer at coincidence, and an electron hole accumulation layer is formed near the interface which touches the dielectric layer of a diamond layer. And when an electron passes a dielectric layer according to the tunneling effectiveness from an accumulation layer and recombines with the electron hole of an electron hole accumulation layer, light is emitted in ultraviolet rays. Since this light emitting device uses a n-type semiconductor, it can perform efficiently luminescence by the recombination of the electron of a n-type semiconductor, and the electron hole of the semi-conductor diamond layer of p mold, and can obtain luminescence reinforcement higher than the 1st thru/or the 3rd invention.

[0020] Moreover, if the thickness of said dielectric layer exceeds 1 micrometer, the electron of the both sides of a dielectric layer and the wave function of an electron hole cannot \*\*\*\* a dielectric film, and cannot overlap, and an electron and an electron hole cannot be recombined. If thickness becomes thinner than 10A, it will not become the film with which the dielectric continued, but the part where an electrode or other diamond layers touch a diamond layer directly will be generated, and ultraviolet rays will stop on the other hand, emitting light. Therefore, in order to be able to make an electron and an electron hole recombine and to form the continuation film, as for the thickness of a dielectric layer, it is desirable to be referred to as 10A thru/or 1 micrometer.

[0021] Moreover, said dielectric layer has specific inductive capacity as high as 30 or more, and can form the film further. As a dielectric used for such a dielectric layer, there are barium titanate (specific inductive capacity: 1500), PZT (Pb(Zr-Ti) O<sub>3</sub> (specific inductive capacity: 460 thru/or 3400): U.S. VA nitron company trademark), PLZT (Pb, La) (Zr, Ti) (O<sub>3</sub>), strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub> (specific inductive capacity: 200)), lithium niobate (LiNbO<sub>3</sub> (specific inductive capacity: 30 thru/or 39)), etc. In addition, a ferroelectric with specific inductive capacity high as an insulating layer or a high dielectric is used by this invention for forming an electron hole accumulation layer in the interface of the diamond semi-conductor layer and dielectric layer which added high-concentration B effectively using a dielectric layer polarizing, and if it is a dielectric with the high specific inductive capacity which has such effectiveness, it can also use dielectrics other than the above as a dielectric layer.

[0022] Furthermore, in order to obtain luminescence of an ultraviolet-rays field from a semi-conductor diamond layer at a room temperature, it is desirable that B atom consistency is three or more [ 1x10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup> ].

[0023]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the ultraviolet-rays light emitting device concerning this invention is explained still more concretely with reference to an attached drawing. Drawing 1 is a

cross section which shows the ultraviolet-rays light emitting device concerning the 1st example of this invention. As shown in drawing 1, the ultraviolet-rays light emitting device 1 concerning this example consists of a p type semiconductor diamond layer 2 which added B, and a dielectric layer 3 which it is formed on this and specific inductive capacity becomes from 30 or more high dielectrics or a ferroelectric. And the 1st metal electrode 4 which consists of gold etc. is formed in the inferior-surface-of-tongue side of the diamond layer 2, and the 2nd metal electrode 5 which consists of gold etc. is formed in the predetermined field on a dielectric layer 3.

[0024] Next, actuation of the ultraviolet-rays light emitting device constituted in this way is explained. A negative electrical potential difference is impressed to the 2nd electrode 5 formed in the dielectric layer 3 side in the forward electrical potential difference at the 1st electrode 4 formed in the diamond layer 2 side of the ultraviolet-rays light emitting device 1. At this time, since specific inductive capacity is as large as 30 or more, a dielectric layer 3 has large polarization of a dielectric layer 3, and positive charge is made the front face by the side of a p type semiconductor diamond layer, induction of the negative charge is carried out to the 2nd electrode side, and it can form an electron hole accumulation layer effectively near the interface with the semi-conductor diamond layer 2 of p mold. By this, the electron of the 2nd electrode 5 passes a dielectric layer 3, and is poured in in the diamond layer 2, recombination radiation is carried out to the electron hole of the diamond layer 2 very efficiently, and light is emitted in the ultraviolet rays of short wavelength. The energy band structure of the ultraviolet-rays light emitting device 1 can explain such a device.

Drawing 2 is the mimetic diagram showing the energy band structure of the ultraviolet-rays light emitting device of this example, and drawing in which it is shown before (a) impresses an electrical potential difference, and (b) are drawings in which it is shown after impressing an electrical potential difference.

[0025] As shown in drawing 2 (a), it is in contact with the dielectric layer 8, and the Fermi level 7 is larger than the top level (henceforth valence-band level) 9 of the valence band of a dielectric layer 8, and that of the 2nd electrode 6 is smaller than the pars-basilaris-ossis-occipitalis level (henceforth conduction band level) 10 of a conduction band. Moreover, the dielectric layer 8 of this example is larger than the diamond layer 11 to which a band gap touches a dielectric layer 8, specific inductive capacity is high and the conduction band level 14 of the diamond layer 11 is [ it is higher than the valence-band level 9, and ] lower [ the dielectric layer ] than the conduction band level 10 for this reason. [ of the valence-band level 12 of the diamond layer 11 ] Therefore, as for the interface of a dielectric layer 6 and the diamond layer 7, the obstruction of a band gap is formed. Moreover, since the diamond layer 11 is a p type semiconductor, acceptor level by the electron hole which can do only the same amount as an impurity addition is made, and Fermi level 13 is falling to near the valence-band level. The acceptor level of the diamond layer 11 of this example can be based on B, a with a valence-band level of about 12 electron can excite easily to acceptor level, thereby, in the diamond layer 11, an electron hole remains in a valence band and an electron hole with positive charge serves as a carrier. These energy levels serve as constant value before electrical-potential-difference impression.

[0026] If a negative electrical potential difference is impressed to the 2nd electrode 6 of the ultraviolet-rays light emitting device which has such band structure, as shown in drawing 2 (b), Fermi level 13 of the diamond layer 11 falls, the 2nd electrode 6 side becomes high and the valence-band level 9 and the conduction band level 10 of a dielectric layer 8 incline. Moreover, also in the valence-band level 12 and the conduction band level 14 of the diamond layer 11, the energy level by the side of a dielectric layer 8 is high. And these energy levels serve as discontinuity in the interface to which the 2nd electrode 6 and the diamond layer 11 touch a dielectric layer 8, respectively for the band gap. Here, [ near / which touches the dielectric layer 8 of the diamond layer 11 / the interface ], in order for the valence-band level 12 to rise and to exceed Fermi level 13, the electron hole accumulation layer 15 is formed in this field. On the other hand, since a dielectric layer 8 is very thin, the electron 16 of the 2nd electrode 7 passes a dielectric layer 8 according to the tunneling effectiveness, and the electron wave of an electron 16 permeates the diamond layer 11 side. And when this electron 16 changes and recombines with the electron hole of the electron hole accumulation layer 15 between the bands between the valence-band level 12 and the conduction band level 14 which are the forbidden band of the diamond layer 11, the light (hnu) of the vibration



frequency  $\nu$  equivalent to the energy difference  $E_g$  of Fermi level 7 of the 2nd electrode 6 and Fermi level 13 of the diamond layer 11 is emitted.

[0027] Thus, it sets in the 1st constituted example. Even if it uses the semi-conductor diamond layer which added high-concentration B, since the forbidden band of a dielectric layer 8 is large, Moreover, since the dielectric constant of a dielectric layer is high, ultraviolet-rays luminescence of efficient and high brightness which can form an electron hole accumulation layer (electron hole gas) near the interface with the dielectric layer of a semi-conductor diamond layer, and the recombination of the electron hole of an electron hole accumulation layer and an electron produces, and is produced in the partial field can be obtained.

[0028] Moreover, since this ultraviolet-rays light emitting device 1 has simple structure, the manufacture approach is also easy for it. Furthermore, a component can be completed only by forming a golden electrode with a vacuum deposition method etc. on the dielectric layer formed on the semi-conductor diamond layer, and it is easy to carry out thickness of a dielectric layer, and crystalline control.

[0029] Next, the 2nd example of this invention is explained. Drawing 3 is the sectional view showing the ultraviolet-rays light emitting device concerning this example. In addition, in the 2nd example shown in drawing 3, the same sign is given to the same component as the 1st example shown in drawing 1, and the detailed explanation is omitted.

[0030] As shown in drawing 3, the ultraviolet-rays light emitting device 20 concerning this example consists of a p type semiconductor diamond layer 2 which added B, and 1st dielectric layer 3a and 2nd dielectric layer 3b which it is formed in these both sides, respectively, and a dielectric constant becomes from 30 or more high dielectrics or a ferroelectric. And the 1st metal electrode 4 and the 2nd metal electrode 5 which consist of gold which touches 1st dielectric layer 3a and 2nd dielectric layer 3b, respectively are formed.

[0031] Next, actuation of the ultraviolet-rays light emitting device 20 constituted in this way is explained. By impressing a negative electrical potential difference for a forward electrical potential difference at the 2nd electrode 5 at the 1st electrode 4 of the ultraviolet-rays light emitting device 20 It recombines near [ where the electron of the 2nd electrode passes 2nd dielectric layer 3b, and touches the electron hole of the diamond layer 2, and 2nd dielectric layer 3b of the diamond layer 2 ] the interface. The electron hole of 1st dielectric layer 3a and the electron of the diamond layer 2 recombine near the interface which touches 1st dielectric layer 3a of the diamond layer 2. Thereby, the ultraviolet-rays light emitting device 20 emits light in the ultraviolet rays of short wavelength near both the interfaces that touch the dielectric layers 3a and 3b of the diamond layer 2. The energy band structure of the ultraviolet-rays light emitting device 20 can explain such a device. Drawing 4 is the mimetic diagram showing the energy band structure of the ultraviolet-rays light emitting device concerning this example, and before (a) impresses an electrical potential difference, (b) shows the structure after impressing an electrical potential difference.

[0032] As shown in drawing 4 (a), the diamond layer 26 Since the forbidden band is narrower than the 1st dielectric layer 30 and the 2nd dielectric layer 23 of the both sides respectively, The valence-band level 27 higher than the valence-band level 31 and 24 of the 1st dielectric layer 30 and the 2nd dielectric layer 23, It has the conduction band level 29 lower than the conduction band level 32 and 25 of the 1st dielectric layer 30 and the 2nd dielectric layer 23, therefore the obstruction by the difference of energy ranking is formed in the interface with the diamond layer 26, the 1st dielectric layer 30, and the 2nd dielectric layer 23, respectively. Moreover, since the diamond layer 26 is the p type semiconductor with which B was added, Fermi level 28 in the forbidden band between the valence-band level 27 and the conduction band level 29 is falling to about 27 valence-band level. Furthermore, Fermi levels 22 and 34 of the 2nd electrode 21 which touched dielectric layers 23 and 30, respectively, and the 1st electrode 33 are located in the forbidden band of the 1st and 2nd dielectrics 30 and 23.

[0033] Among energy levels, except Fermi level 28, it applies to the dielectric layer 30 by the side of the 1st electrode from the dielectric layer 23 by the side of the 2nd electrode 21, and when the 1st electrode impresses the electrical potential difference from which the 2nd electrode serves as negative, as it shows drawing 4 (b) forward, the 2nd electrode side becomes high and inclines in the ultraviolet-rays light emitting device 20 which has such structure. In addition, the both sides of the

diamond layer 26 do not continue in dielectric layers 23 and 30, respectively, therefore the interface serves as an obstruction. Moreover, since the valence-band level 27 and the conduction band level 29 other than near the dielectric layer interface of the diamond layer 26 serve as constant value, [ near / which touches the dielectric layer 23 of the diamond layer 26 / the interface ], the valence-band level 27 exceeds Fermi level 28, and they form the electron hole accumulation layer 35 in this field. And the electron 36 of the 2nd electrode 21 passes a dielectric layer 23 according to the tunneling effectiveness, the wave function of an electron 36 and the wave function of the electron hole of the electron hole accumulation layer 35 lap, an electron 36 and an electron hole recombine, and light is emitted in ultraviolet rays. Moreover, in near near [ which touches the dielectric layer 30 of the diamond layer 26 ] the interface, the wave function of the hole 37 which was poured in from the 1st electrode 33 and passed the dielectric layer 30, and the wave function of the electron 38 by which diffusion was stopped with the obstruction of an interface lap, and a hole 37 and an electron 38 carry out recombination radiation.

[0034] Thus, in the 2nd constituted example, since the dielectric layer with high specific inductive capacity is formed in both sides of a diamond layer, an electron and an electron hole are efficiently accumulated into a diamond layer, and ultraviolet rays emit light in two places of the both ends of the diamond layer 26 which is a partial field near [ the ] the obstruction. Moreover, a RF drive is possible, although it is electric-field mold luminescence and the high voltage is needed. With the rise of a frequency, since luminescence reinforcement rises, it can obtain high brightness as compared with the 1st and the 3rd example mentioned later. Moreover, the manufacture approach is also comparatively easy.

[0035] Next, the 3rd example of this invention is explained. Drawing 5 is the sectional view showing the ultraviolet-rays light emitting device concerning this example. In addition, in the 3rd example shown in drawing 5, the same sign is given to the same component as the 1st example shown in drawing 1, and the detailed explanation is omitted.

[0036] As shown in drawing 5, the ultraviolet-rays light emitting device 40 concerning this example consists of 1st diamond layer 2a and 2nd diamond layer 2b which are the dielectric layer 3 which specific inductive capacity becomes from 30 or more high dielectrics or a ferroelectric, and the p type semiconductor by which added high-concentration B to the both sides, and the laminating was carried out to them, respectively. And the 1st metal electrode 4 and the 2nd metal electrode 5, such as gold, are formed in 1st diamond layer 2a and 2nd diamond layer 2b, respectively.

[0037] Next, actuation of the ultraviolet-rays light emitting device 40 constituted in this way is explained. If forward is impressed to the 1st electrode and it impresses negative to the 2nd electrode, the electron accumulated near the interface which touches the dielectric layer of the 2nd diamond layer will pass a dielectric layer according to the tunneling effectiveness, and will carry out recombination radiation to the electron hole of the electron hole accumulation layer formed in the 1st diamond layer. In this way, high brightness and efficient ultraviolet rays emit light from the ultraviolet-rays light emitting device 40. The energy band structure of the ultraviolet-rays light emitting device 40 can explain such a device. Drawing 6 (a) and (b) are the mimetic diagrams showing the energy band structure of an ultraviolet-rays light emitting device, and before (a) impresses an electrical potential difference, (b) is drawing in which it is shown after impressing an electrical potential difference.

[0038] As shown in drawing 6 (a), the 1st and 2nd diamond layers 49 and 41 by which the laminating was carried out to the both sides of a dielectric 46 have the conduction band level 52 and 44 in the respectively fixed valence-band level 50 and 42 lists. Since this diamond layer is the p type semiconductor with which B was added, Fermi levels 51 and 43 are falling to the valence-band level 50 and about 42, respectively. Moreover, a dielectric layer 46 is higher than the conduction band level of the diamond layer which it is lower than the valence-band level of the diamond layer which the valence-band level 47 adjoins since the forbidden band is larger than the diamond layers 49 and 41, and the conduction band level 48 of a dielectric layer 46 adjoins, and the obstruction is formed in the both ends of a dielectric layer 46.

[0039] If the 1st diamond layer 49 side of the ultraviolet-rays light emitting device 40 which has such band structure impresses an electrical potential difference by forward so that 2nd diamond layer side 41 may become negative, as shown in drawing 6 (b), the Fermi level of the 1st diamond layer 49

falls, the 2nd diamond layer 41 side becomes high, and the valence-band level 47 and the conduction band level 48 of a dielectric layer 46 incline. Moreover, in the 1st diamond layer 49, to Fermi level 51 being constant value, the valence-band level 50 and the conduction band level 52 rise [ near / which touches a dielectric layer 46 / the interface ], respectively, and, thereby, the electron hole accumulation layer 53 is formed in the field to which the valence-band level 50 exceeds Fermi level 51. Moreover, [ near the interface of the dielectric layer 46 of the 2nd diamond layer 41 ], the conduction band level 44 is lengthened by the energy level of a dielectric layer 46, it falls, and the electron is accumulated in the obstruction of an interface with the dielectric layer 46 of the diamond layer 41. And the electron 54 accumulated passes a dielectric layer 46 according to the tunneling effectiveness, and when the wave function of an electron 54 laps with the wave function of the electron hole of the electron hole accumulation layer 53 of the 1st diamond layer 49 and recombines, ultraviolet rays emit light.

[0040] Thus, in the 3rd constituted example, since thickness has structure which puts a thin dielectric layer with the semi-conductor diamond thin film which added B, the electrical potential difference of both directions can be impressed and, thereby, luminescence reinforcement comparable as the 1st example can be obtained.

[0041] Next, the 4th example of this invention is explained. Drawing 7 is the sectional view showing the ultraviolet-rays light emitting device of this example. In addition, in the 4th example shown in drawing 7, the same sign is given to the same component as the 1st example shown in drawing 1, and the detailed explanation is omitted. The ultraviolet-rays light emitting device 60 of this example consists of three layers of the p type semiconductor diamond layer 2 which added high-concentration B, the dielectric layer 3 which it is formed in the top face and specific inductive capacity becomes from 30 or more high dielectrics or a ferroelectric, and the semi-conductor layer 61 of n mold further formed in the top face. And the 1st metal electrode 4 and the 2nd metal electrode 5 which touch the diamond layer 2 and the n-type-semiconductor layer 61, respectively, such as gold, are formed. In addition, a n-type-semiconductor layer may be a semi-conductor diamond layer of n mold.

[0042] Next, actuation of this ultraviolet-rays light emitting device 60 is explained. Light is emitted in high brightness and efficient ultraviolet rays by recombining with the electron hole of the electron hole accumulation layer where the electron accumulated in the n-type-semiconductor layer 61 passed the dielectric layer 3 according to the tunnel effect, and was accumulated in the diamond layer 2 by impressing a negative electrical potential difference to the 2nd electrode which connects a forward electrical potential difference to the n-type-semiconductor layer 61 at the 1st electrode 4 linked to the diamond layer 2 side. The energy band structure of the ultraviolet-rays light emitting device 60 can explain such a device. Drawing 8 is the mimetic diagram showing the energy band structure of an ultraviolet-rays light emitting device, and before (a) impresses an electrical potential difference, (b) is drawing in which it is shown after impressing an electrical potential difference.

[0043] As are shown in drawing 8 (a), and with a valence-band level [ of p mold diamond layer 69 which touches one side of a dielectric layer 66 ] of about 70 Fermi level 71, and with a conductor level [ of the n-type-semiconductor layer 62 which touches another side of a dielectric layer 66 ] of about 65 Fermi level 64 turn into the same energy level, the valence-band level 70 and the conduction band level 72 of the diamond layer 69 are high, respectively from the valence-band level 63 and the conduction band level 65 of the n-type-semiconductor layer 62. Moreover, since the forbidden band of a dielectric layer 66 is large, the valence-band level 67 is lower than the load electronic band level 70 of the diamond layer 69, the conductor level 68 is higher than the conductor level 72 of the diamond layer 69, and the obstruction by the difference of these energy levels is formed at the both ends of a dielectric layer 66.

[0044] If a negative electrical potential difference is impressed to the 1st electrode of the ultraviolet-rays light emitting device which has such structure at forward and the 2nd electrode, as shown in drawing 8 (b), Fermi level 71 of the diamond layer 69 will fall, and the valence-band level 70 and the conduction band level 72 will become lower than the valence-band level 63 and the conduction band level 65 of the n-type-semiconductor layer 62, respectively. And the electronic conduction band level 65 falls from Fermi level 64 near the interface with a dielectric layer 66 in the n-type-semiconductor layer 62, and the electron 74 accumulated here passes a dielectric layer 66 according to the tunneling effectiveness, and is injected into the diamond layer 69. on the other hand -- the

diamond layer 69 -- the valence-band level 70 -- an interface near [ with a dielectric layer 66 ] -- Fermi level 71 -- exceeding -- here -- the electron hole accumulation layer 73 -- formation -- now, it is. Therefore, the wave function of the electron 74 injected into the diamond layer 69 and the electron hole of the electron hole accumulation layer 73 laps, an electron 74 and an electron hole recombine, and light is emitted in ultraviolet rays.

[0045] Thus, in the 4th constituted example, in order to use a n-type-semiconductor layer, luminescence by the recombination of the electron of a n-type-semiconductor layer and the electron hole of p mold diamond layer can be performed very efficiently, and it has luminescence reinforcement higher than the 1st example thru/or 3rd example.

[0046]

[Example] 99.99%, the 1st example platinum purity used the inorganic material \*\* type microwave CVD system on the single crystal platinum substrate with which a diameter has 10mm and thickness has the crystal face (111) by 2mm, and carried out gaseous-phase composition of the diamond film. The gas constituents at the time of gaseous-phase composition used what added diboron hexahydride (B-2 H6) for the methane (0.3% of methane concentration) which carried out hydrogen dilution. The ratio (henceforth B/C) of the atomic concentration of B in the material gas at the time of composition and carbonaceous atomic concentration could be 4000 ppm. Moreover, the location of microwave injection power and a substrate was adjusted, and substrate temperature was made into 800 thru/or 890 degrees C. On such conditions, as a result of carrying out gaseous-phase composition for 30 hours, the high concentration B dope diamond film the crystal face whose thickness is about 6 micrometers (111) carried out [ the film ] bearing adjustment was obtained.

[0047] Next, in order to form the dielectric layer which specific inductive capacity becomes from 30 or more high dielectrics or a ferroelectric on the high concentration B dope diamond film by cathode sputtering, barium titanate was vapor-deposited so that thickness might become about 50A. In addition, PZT, SrTiO<sub>3</sub>, and LiNbO<sub>3</sub> may be used as the high dielectric which forms this dielectric layer, or a ferroelectric. And 500A of golden grid-like electrodes was vapor-deposited on barium titanate by the photolithography. Then, when the platinum electrode was grounded and the negative electrical potential difference was impressed to the golden grid-like electrode 20V, ultraviolet-rays luminescence whose luminescence peak location is 250nm was obtained.

[0048] 2nd example drawing 9 is the sectional view showing the ultraviolet-rays light emitting device concerning this example. First, on the field (100) of the diamond single crystal substrate 81 of TypeIIa (single crystal diamond of the high grade whose impurity content of nitrogen is 1 ppm or less) which has the shape of a square whose one side is 3mm The inorganic material \*\* type microwave CVD system was used, the location of microwave injection power and a substrate was adjusted, substrate temperature was made into 750 thru/or 950 degrees, gaseous-phase composition was carried out and about 2-micrometer homoepitaxial high concentration B dope diamond film 2 was formed for 7 hours. What added diboron hexahydride was used for the methane (0.5% of methane concentration) which carried out hydrogen dilution as material gas at the time of gaseous-phase composition, and B/C at the time of composition could be 4000 ppm. Besides, the photolithography technique was used and about 100A of one pair of PZT film 3a and 3b was vapor-deposited by cathode sputtering.

[0049] Furthermore, the sputtering system was used on PZT film 3a and PZT film 3b, the 1st electrode 4 and the 2nd electrode 5 which consist of gold of about 50A of thickness were vapor-deposited, and the ultraviolet-rays light emitting device 80 was formed. And when the alternating voltage whose cycle periphery is 500Hz and whose peak voltage is 50V was impressed between two electrodes, ultraviolet-rays luminescence whose luminescence peak is 250nm was obtained.

[0050] The 3rd example platinum purity carried out gaseous-phase composition of the diamond film 99.99% using the inorganic material \*\* type microwave CVD system on the single crystal platinum substrate with which the diameter of 10mm and thickness have 2mm and the crystal face (111). The gas constituents at the time of gaseous-phase composition used what added diboron hexahydride for the methane (0.3% of methane concentration) which carried out hydrogen dilution. B/C at the time of composition could be 4000 ppm. Moreover, the location of microwave injection power and a substrate was adjusted, and substrate temperature was made into 800 thru/or 890 degrees C. On such conditions, as a result of carrying out gaseous-phase composition for 30 hours, the high

concentration B dope diamond film the crystal face whose thickness is about 6 micrometers (111) carried out [ the film ] bearing adjustment was obtained.

[0051] Next, by cathode sputtering, on the high concentration B dope diamond film, barium titanate was vapor-deposited so that thickness might become about 50A. Furthermore, the n mold c-BN film of 2 micrometers of thickness was formed on this with the activation reactivity vacuum deposition which used the hollow cathode discharge gun. Solid-state boron, nitrogen, hydrogen, and a silane were used for the raw material, and substrate temperature was made into 500 thru/or 600 degrees C. And using the sputtering system, on the n mold c-BN film, about 50A golden electrode was vapor-deposited, and the ultraviolet-rays light emitting device was formed. When the electrical potential difference of 50V was impressed between the two electrodes of the formed ultraviolet-rays light emitting device, ultraviolet-rays luminescence whose luminescence peak location is 250nm was obtained.

[0052]

[Effect of the Invention] as mentioned above, the thing which you store up an electron hole using the obstruction of the energy level of an interface with which these touch, and is made to recombine with an electron since it has the p type semiconductor layer which added high-concentration B, and the dielectric layer which consists of a high dielectric or a ferroelectric according to this invention as explained in full detail -- the big energy gap of a diamond -- using -- high -- brightness ultraviolet rays can be made to emit light efficiently

---

[Translation done.]

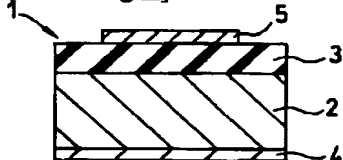
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

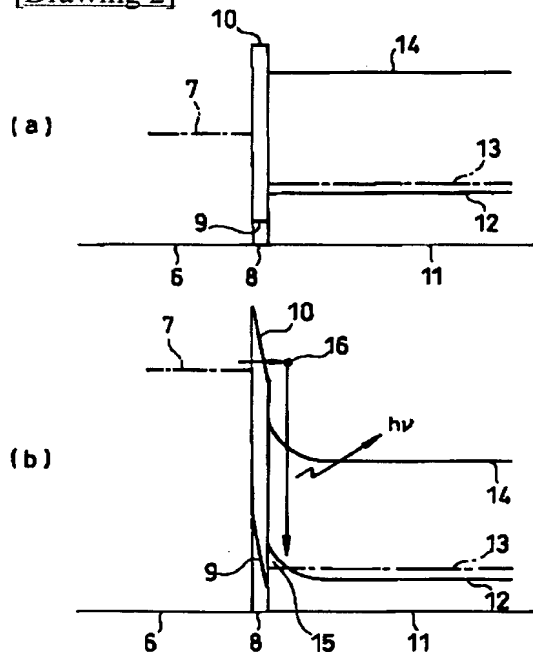
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

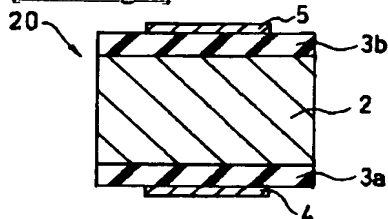
[Drawing 1]



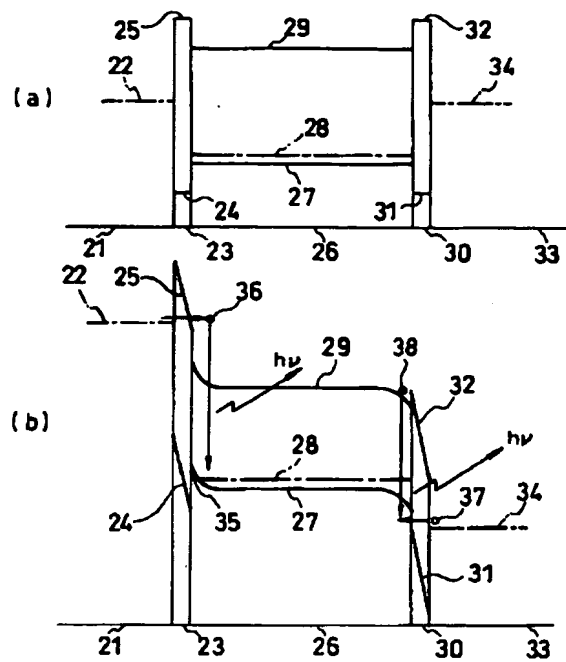
[Drawing 2]



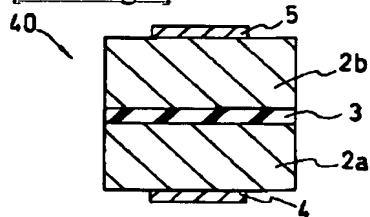
[Drawing 3]



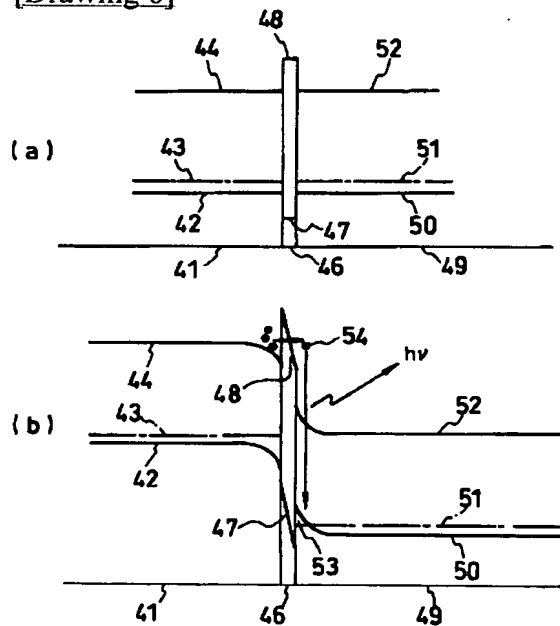
[Drawing 4]



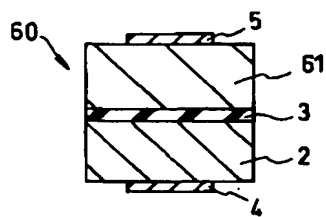
[Drawing 5]



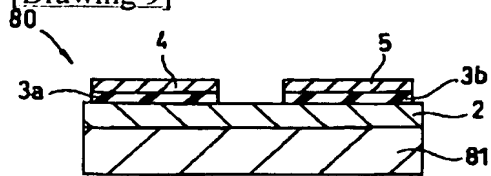
[Drawing 6]



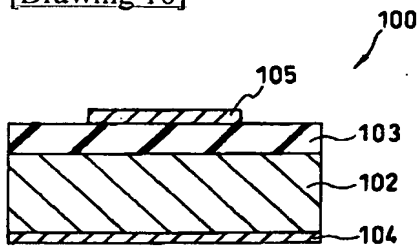
[Drawing 7]



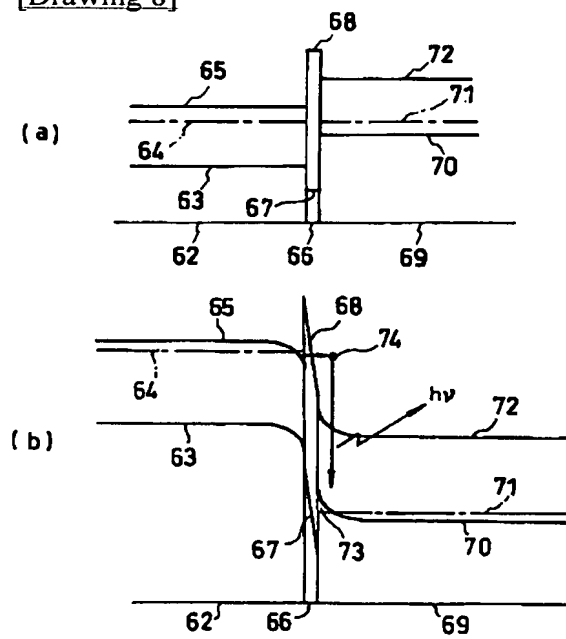
[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Drawing 8]



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-94144  
(P2001-94144A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 33/00

識別記号

F I  
H 0 1 L 33/00

データベース\* (参考)  
A 5 F 0 4 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-269365  
(22) 出願日 平成11年9月22日 (1999.9.22)

(71) 出願人 000001199  
株式会社神戸製鋼所  
兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号  
(72) 発明者 宮田 浩一  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内  
(72) 発明者 横田 嘉宏  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内  
(74) 代理人 100090158  
弁理士 藤巻 正憲

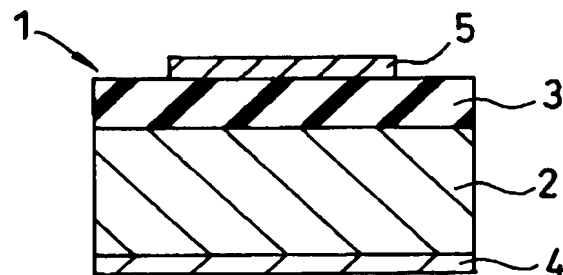
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド紫外線発光素子

(57) 【要約】

【課題】 ダイヤモンドを使用し、発光効率が高く、高輝度である紫外線発光素子を提供する。

【解決手段】 紫外線発光素子1は、高濃度のBを添加した半導体ダイヤモンド層2と、このダイヤモンド層2上に形成され比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる誘電体層3とから構成されている。そして、ダイヤモンド層2及び誘電体層3には、夫々金等の金属からなる第1電極4及び第2電極5が設けられている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bを添加した半導体ダイヤモンド層と、このダイヤモンド層上に形成され比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる誘電体層と、前記ダイヤモンド層及び前記誘電体層に夫々接する第1及び第2電極とを有することを特徴とするダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項2】 Bを添加した半導体ダイヤモンド層と、このダイヤモンド層の両面に夫々形成され比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる第1及び第2誘電体層と、前記第1及び第2誘電体層に夫々接する第1及び第2電極とを有することを特徴とするダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項3】 比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる誘電体層と、その両面に夫々積層されBを添加した第1及び第2半導体ダイヤモンド層と、前記第1及び第2ダイヤモンド層に夫々接する第1及び第2電極とを有することを特徴とするダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項4】 比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる誘電体層と、この誘電体層の一方の面に積層されBを添加した半導体ダイヤモンド層と、前記誘電体層の他方の面に積層されたn型半導体層と、前記ダイヤモンド層及び前記n型半導体層に夫々接する第1及び第2電極とを有することを特徴とするダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項5】 前記誘電体層は厚さが10Å乃至1μmであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項6】 前記誘電体層はチタン酸バリウム、PZT、PLZT、チタン酸ストロンチウム及びニオブ酸リチウムからなる群より選択された1種の材料からなることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項7】 前記半導体ダイヤモンド層のB原子密度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

【請求項8】 前記ダイヤモンド層の側面部に反射面を有し、前記ダイヤモンド層で誘導放出された光を前記反射面により共振して放射するものであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光計測、殺菌、医療、情報処理等に使用されるダイヤモンド紫外線発光素子に関し、特に、高輝度の紫外線を効率よく発光するダイヤモンド紫外線発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ダイヤモンドは耐熱性が優れ、エネルギーギャップが5.5eVと大きいことが特徴であり、通常は絶縁体であるが、不純物をドーピングすることにより半導体化することができる。また、ダイヤモンドは絶縁破壊電圧及び飽和ドリフト速度が大きいと共に、誘電率が小さいという優れた電気的特性を有する。このような電気的特性を利用して、ダイヤモンドは、高温、高周波、高電界又は高出力用の電子デバイス及びセンサの材料として使用されることが期待されている。

【0003】また、ダイヤモンドのエネルギーギャップが大きいことを利用した紫外線等の短波長領域にも対応する光センサ及び発光素子への応用、熱伝導率が大きく、比熱が小さいことを利用した放熱基板材料への応用、物質中において最も硬いという特性を利用した表面弾性波素子への応用並びに高い光透過性及び屈折率を利用したX線窓及び光学材料への応用等が研究されている。更に、ダイヤモンドは、工具の耐摩耗部にも使用されている。

【0004】このような優れた特徴を有するダイヤモンドを人工的に形成する方法として、CVD（気相成長）法によりダイヤモンド薄膜を形成する方法及びダイヤモンド中にB等の不純物をドーピングしてp型半導体ダイヤモンドを形成する方法が従来公知である。そして、特開平7-307487号公報（以下、従来例1という。）及び特開平10-81591号公報（以下、従来例2という。）には、このようにして形成されたダイヤモンドを使用した紫外線発光素子の技術が開示されている。

【0005】図10は、従来例1に記載の短波長発光素子を示す断面図である。図10に示すように、短波長発光素子100は、Bがドーピングされた低抵抗のp型ダイヤモンドからなる第1ダイヤモンド層102と、この第1ダイヤモンド層102上に形成された第1ダイヤモンド層102より高抵抗のダイヤモンドからなる第2ダイヤモンド層103とから構成されている。そして第1ダイヤモンド層102の下面側には金属製の第1電極104が形成されており、第2ダイヤモンド層103上の所定領域には第2電極105が形成されている。第1ダイヤモンド層102及び第2ダイヤモンド層103は、いずれも室温におけるカソードルミネッセンススペクトルにおいて、励起子の再結合発光観測される高品質なダイヤモンドで形成されている。

【0006】この短波長発光素子100の第1電極104に正、第2電極105に負の電圧を印加すると、第2電極105中のフェルミレベルにある電子がトンネリング等の機構を経て第2ダイヤモンド層103を通過し、第1ダイヤモンド層102へ注入される。そして、この電子が価電子帯に存在する正孔と再結合して光を放出する。この従来例1に記載の短波長発光素子は、第2電極105に対して-80Vの電圧を印加することにより、

波長約238nmに発光強度のピークを有するスペクトルが得られている。

【0007】また、従来例2に記載のダイヤモンド膜及びその形成方法においては、白金、白金合金、イリジウム、イリジウム合金、ニッケル、ニッケル合金、シリコン又は金属シリサイド等からなる基板又は膜上に気相合成することにより、ダイヤモンド膜を形成することができる。このとき、基板又は膜表面の結晶方位は、(111)若しくは(100)の単結晶であるか、又は(111)若しくは(100)結晶面に対して10°以下の傾きを有するものであると、この基板上に形成されたダイヤモンド膜の結晶方位は、ダイヤモンド膜表面において隣接する(111)結晶面又は(100)結晶面が融合したダイヤモンド膜となる。そして、このようにして、白金膜上にp型ダイヤモンド膜を気相合成し、その上にアンドープダイヤモンド層を積層し、更にその上にフォトリソグラフィによりAlの薄膜電極を形成し、金属/真性半導体/半導体(MiS)接合ダイオードを作製して順方向に電圧を印加することにより、バンド端(紫外線)発光が観測されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのダイヤモンドを使用した紫外線発光素子は発光効率が低く、輝度が十分に得られないという問題点がある。

【0009】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたものであって、ダイヤモンドを使用し、発光効率が高く、高輝度である紫外線発光素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本願の第1発明に係るダイヤモンド紫外線発光素子は、Bを添加した半導体ダイヤモンド層と、このダイヤモンド層上に形成され比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる誘電体層と、前記ダイヤモンド層及び前記誘電体層に夫々接する第1及び第2電極とを有することを特徴とする。

【0011】本願の第2発明に係るダイヤモンド紫外線発光素子は、Bを添加した半導体ダイヤモンド層と、このダイヤモンド層の両面に夫々形成され比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる第1及び第2誘電体層と、前記第1及び第2誘電体層に夫々接する第1及び第2電極とを有することを特徴とする。

【0012】本願の第3発明に係るダイヤモンド紫外線発光素子は、比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる誘電体層と、その両面に夫々積層されBを添加した第1及び第2半導体ダイヤモンド層と、前記第1及び第2ダイヤモンド層に夫々接する第1及び第2電極とを有することを特徴とする。

【0013】本願の第4発明に係るダイヤモンド紫外線発光素子は、比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる誘電体層と、この誘電体層の一方の面に

積層されBを添加した半導体ダイヤモンド層と、前記誘電体層の他方の面に積層されたn型半導体層と、前記ダイヤモンド層及び前記n型半導体層に夫々接する第1及び第2電極とを有することを特徴とする。

【0014】また、本願の第1乃至第4発明に係るダイヤモンド紫外線発光素子は、前記ダイヤモンド層の側面に反射面を有し、前記ダイヤモンド層で誘導放出された光を前記反射面により共振して放射するものとすることができる。

【0015】ダイヤモンドはそのバンドギャップが5.5eVと大きいため、ダイヤモンド結晶内の格子欠陥を低減し、結晶品質を向上させたダイヤモンドを発光素子に使用すると、再結合発光により波長が300nm以下の紫外線を発光することができる。本願発明者等は、ダイヤモンドから短波長の紫外線発光がみられることから、高濃度のBを添加した半導体ダイヤモンド層を使用して、更に発光効率及び輝度の高い紫外線を発光させる紫外線発光素子を形成するべく鋭意実験研究した結果、高濃度のBを添加した半導体ダイヤモンド層に隣接した比誘電率30以上の高誘電体又は強誘電体からなる誘電体層を形成し、このダイヤモンド層及び誘電体層に電極を形成して、誘電体側の電極に負の電圧を印加すると、半導体ダイヤモンド層の誘電体層との界面近傍に正孔蓄積層(正孔ガス)が形成されるということを見出した。また、誘電体層を適切な薄さにするることにより、トンネリング効果によって半導体ダイヤモンド層のホールと、金属電極又はn型半導体層の電子とが誘電体層側のダイヤモンド層の界面近傍で集中的、且つ多量に再結合するため、高効率で高輝度の紫外線発光現象が生じるという知見を得た。本発明はこれらの知見によりなされたものである。なお、紫外線発光素子としては、必要な駆動電圧、発光強度及び製造方法を勘案して、適宜の本願第1発明乃至第4発明の素子構造を選択することができる。

【0016】本願の第1発明に係るダイヤモンド紫外線発光素子においては、Bを添加した半導体ダイヤモンド層と、このダイヤモンド層上に形成され比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる誘電体層と、前記ダイヤモンド層及び前記誘電体層に夫々接する第1及び第2電極とを有するため、第1電極に正の電圧を、第2電極に負の電圧を与えることにより、第2電極のフェルミレベルにある電子のトンネリング効果が生じ、電子が誘電体層を通過してダイヤモンド層へ流れ込む。同時に、ダイヤモンド層の誘電体層と接する界面近傍において、フェルミレベルを超えた価電子帯の領域で正孔蓄積層が形成され、誘電体層を通過した第2電極の電子とダイヤモンド層の正孔蓄積層の正孔とが再結合するため、ダイヤモンド層の誘電体層に接する界面近傍の局所領域で高効率で高輝度の紫外線を得ることができる。また、発光素子の構造が簡便であるため、容易に製造する

ことができ、紫外線の発光を得ることができる。

【0017】本願の第2発明に係るダイヤモンド紫外線発光素子においては、Bを添加した半導体ダイヤモンド層と、このダイヤモンド層の両面に夫々形成され比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる第1及び第2誘電体層と、前記第1及び第2誘電体層に夫々接する第1及び第2電極とを有するため、第1電極に正の電圧を、第2電極に負の電圧を印加することにより、第2電極のフェルミレベルにある電子のトンネリング効果が生じ、電子が第2誘電体層を通過し、この電子と、ダイヤモンド層の第2誘電体層と接する界面近傍に形成された正孔蓄積層の正孔とが再結合して紫外線を発光する。また、ダイヤモンド層の第1誘電体層と接する界面においては、第1誘電体層の伝導帯底部準位がダイヤモンド層の伝導帯底部準位よりも高く、界面近傍の電子はこの障壁により第2誘電体層を通過することができないため、第1電極の正孔がダイヤモンド層の第1誘電体層と接する界面近傍において電子と再結合して紫外線を発光する。これにより、ダイヤモンド層の両誘電体層と接する界面近傍の2箇所の局所領域において高効率で高輝度の紫外線を得ることができる。また、この発光素子は電界型ルミネッセンスであり、発光には高電圧が必要であるが、高周波駆動が可能であるため、極めて高い輝度を得ることができる。

【0018】本願の第3発明に係るダイヤモンド紫外線発光素子においては、比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる誘電体層と、その両面に夫々積層されBを添加した第1及び第2半導体ダイヤモンド層と、前記第1及び第2ダイヤモンド層に夫々接する第1及び第2電極とを有するため、第1電極に正の電圧を、第2電極に負の電圧を印加することにより、第1ダイヤモンド層のフェルミレベルが第2ダイヤモンド層のフェルミレベルより低下し、これにより、第2ダイヤモンド層の誘電体層との界面近傍にて蓄積された電子が誘電体層をトンネリング効果により通過する。そして、この電子の波動関数と、第1ダイヤモンド層の誘電体層との界面近傍に形成された正孔蓄積層の正孔の波動関数とが重なることにより、電子と正孔とが再結合して紫外線を発光する。こうして、第2ダイヤモンド層の局所領域において、更に高効率で高輝度の紫外線を発光させることができる。また、誘電体層が半導体ダイヤモンド層により両側から挟み込まれた構造のため、両方向の電圧を印加することができる。

【0019】本願の第4発明に係るダイヤモンド紫外線発光素子においては、比誘電率が30以上である強誘電体又は高誘電体からなる誘電体層と、この誘電体層の一方の面に積層されBを添加した半導体ダイヤモンド層と、前記誘電体層の他方の面に積層されたn型半導体層(n型半導体ダイヤモンド層を含む)と、前記ダイヤモンド層及び前記n型半導体層に夫々接する第1及び第2

電極とを有するため、第1電極に正、第2電極に負の電圧を印加することにより、第1ダイヤモンド層のフェルミレベルが低下し、同時に、n型半導体層の誘電体層と接する界面近傍に電子の蓄積層が形成され、ダイヤモンド層の誘電体層と接する界面近傍に正孔蓄積層が形成される。そして、電子が蓄積層からトンネリング効果により誘電体層を通過して正孔蓄積層の正孔と再結合することにより紫外線を発光する。この発光素子はn型半導体を使用するため、n型半導体の電子と、p型の半導体ダイヤモンド層の正孔との再結合による発光を効率的に行うことができ、第1乃至第3発明よりも高い発光強度を得ることができる。

【0020】また、前記誘電体層の膜厚が $1\mu\text{m}$ を超えると、誘電体層の両側の電子及び正孔の波動関数が誘電体膜を通介して重なり合うことができず、電子と正孔とが再結合できない。一方、膜厚が $10\text{\AA}$ より薄くなると、誘電体が連続した膜にならず、ダイヤモンド層に直接、電極又は他のダイヤモンド層等が接する箇所が生じて紫外線が発光されなくなってしまう。従って、電子と正孔とを再結合させることができ、連続膜を形成するために、誘電体層の膜厚は $10\text{\AA}$ 乃至 $1\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0021】また、前記誘電体層は比誘電率が30以上と高く、更に膜を形成することができるものからなる。このような誘電体層に使用する誘電体として、例えば、チタン酸バリウム(比誘電率:1500)、PZT( $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ (比誘電率:460乃至3400):米国ヴァーニートロン社商標)、PLZT( $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ (比誘電率:200))及びニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ (比誘電率:30乃至39))等がある。なお、本発明で絶縁層として比誘電率が高い強誘電体又は高誘電体を使用するのは、高濃度のBを添加したダイヤモンド半導体層と誘電体層との界面に、誘電体層が分極することを利用して効果的に正孔蓄積層を形成するためであり、このような効果を有する比誘電率が高い誘電体であれば上記以外の誘電体も誘電体層として使用することができる。

【0022】更に、半導体ダイヤモンド層から室温で紫外線領域の発光を得るために、B原子密度が $1\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る紫外線発光素子について、添付の図面を参照して、更に具体的に説明する。図1は、本発明の第1の実施例に係る紫外線発光素子を示す断面である。図1に示すように、本実施例に係る紫外線発光素子1は、Bを添加したp型半導体ダイヤモンド層2と、この上に形成され比誘電率が30以上の高誘電体又は強誘電体からなる誘電体層3とから構成されている。そして、ダイヤモンド層2の下面側には、

10

20

30

40

50

金等からなる金属製の第1電極4が形成されており、誘電体層3上の所定の領域には、金等からなる金属製の第2電極5が形成されている。

【0024】次に、このように構成された紫外線発光素子の動作について説明する。紫外線発光素子1のダイヤモンド層2側に形成された第1電極4に正の電圧を、誘電体層3側に形成された第2電極5に負の電圧を印加する。このとき、誘電体層3は比誘電率が30以上と大きいので、誘電体層3の分極が大きく、p型半導体ダイヤモンド層側の表面には正の電荷が、第2電極側には負の電荷が誘起されてp型の半導体ダイヤモンド層2との界面近傍に効果的に正孔蓄積層を形成することができる。これにより、第2電極5の電子が誘電体層3を通過してダイヤモンド層2へ注入され、ダイヤモンド層2の正孔と極めて効率的に再結合発光して短波長の紫外線を発光する。このような機構は紫外線発光素子1のエネルギーバンド構造により説明することができる。図2は、本実施例の紫外線発光素子のエネルギーバンド構造を示す模式図であって、(a)は電圧を印加する前を示す図、(b)は電圧を印加した後を示す図である。

【0025】図2(a)に示すように、第2電極6は、誘電体層8と接しており、そのフェルミレベル7は誘電体層8の価電子帯のトップ準位(以下、価電子帯レベルという。)9より大きく、伝導帯の底部準位(以下、伝導帯レベルという。)10より小さい。また、本実施例の誘電体層8は比誘電率が高く、禁止帯の幅が誘電体層8に接するダイヤモンド層11より広く、このため、ダイヤモンド層11の価電子帯レベル12は価電子帯レベル9よりも高く、ダイヤモンド層11の伝導帯レベル14は伝導帯レベル10より低い。従って、誘電体層6とダイヤモンド層7との界面はバンドギャップの障壁が形成されている。また、ダイヤモンド層11はp型半導体であるので、不純物添加量と同じ量だけできる正孔によるアクセプタ準位ができ、フェルミレベル13が価電子帯レベル近傍まで低下している。本実施例のダイヤモンド層11のアクセプタ準位は、Bによるもので、価電子帯レベル12近傍の電子がアクセプタ準位に容易に励起することができ、これによりダイヤモンド層11では価電子帯に正孔が残り、正電荷をもつ正孔がキャリアとなる。これらのエネルギー準位は電圧印加前においては一定値となっている。

【0026】このようなバンド構造を有する紫外線発光素子の第2電極6に負の電圧を印加すると、図2(b)に示すように、ダイヤモンド層11のフェルミレベル13が低下し、誘電体層8の価電子帯レベル9及び伝導帯レベル10は第2電極6側が高くなって傾斜する。また、ダイヤモンド層11の価電子帯レベル12及び伝導帯レベル14も誘電体層8側のエネルギー準位が高くなっている。そして、これらのエネルギー準位は、バンドギャップのため、第2電極6及びダイヤモンド層11が誘電

体層8と夫々接する界面において不連続となっている。ここで、ダイヤモンド層11の誘電体層8と接する界面近傍において、価電子帯レベル12が上昇してフェルミレベル13を超えるため、この領域において正孔蓄積層15が形成される。一方、誘電体層8は極めて薄いので、第2電極7の電子16はトンネリング効果により誘電体層8を通過し、電子16の電子波がダイヤモンド層11側に浸透してゆく。そして、この電子16がダイヤモンド層11の禁止帯である価電子帯レベル12と伝導帯レベル14との間のバンド間を遷移して正孔蓄積層15の正孔と再結合することにより、第2電極6のフェルミレベル7とダイヤモンド層11のフェルミレベル13とのエネルギー差 $E_g$ に相当する振動数 $\nu$ の光( $h\nu$ )を放出する。

【0027】このようにして構成された第1の実施例においては、高濃度のBを添加した半導体ダイヤモンド層を使用しても誘電体層8の禁止帯が広いので、また、誘電体層の誘電率が高いため、半導体ダイヤモンド層の誘電体層との界面近傍に正孔蓄積層(正孔ガス)を形成することができ、正孔蓄積層の正孔と電子との再結合が生じて、その局所領域で生じる高効率かつ高輝度の紫外線発光を得ることができる。

【0028】また、この紫外線発光素子1は構造が簡便であるため、製造方法も容易である。更に、半導体ダイヤモンド層上に形成した誘電体層上には金電極を真空蒸着法等により形成するのみで素子を完成することができ、誘電体層の膜厚及び結晶性の制御がしやすい。

【0029】次に、本発明の第2の実施例について説明する。図3は、本実施例に係る紫外線発光素子を示す断面図である。なお、図3に示す第2の実施例において、図1に示す第1の実施例と同一の構成要素には同一の符号を付してその詳細な説明は省略する。

【0030】図3に示すように、本実施例に係る紫外線発光素子20は、Bを添加したp型半導体ダイヤモンド層2と、この両面に夫々形成され誘電率が30以上の高誘電体又は強誘電体からなる第1誘電体層3a及び第2誘電体層3bとから構成されている。そして、第1誘電体層3a及び第2誘電体層3bに夫々接する金等からなる金属製の第1電極4及び第2電極5が形成されている。

【0031】次に、このように構成された紫外線発光素子20の動作について説明する。紫外線発光素子20の第1電極4に正の電圧を、第2電極5に負の電圧を印加することにより、第2電極の電子が第2誘電体層3bを通過してダイヤモンド層2の正孔とダイヤモンド層2の第2誘電体層3bと接する界面近傍にて再結合し、第1誘電体層3aの正孔とダイヤモンド層2の電子がダイヤモンド層2の第1誘電体層3aと接する界面近傍にて再結合する。これにより、紫外線発光素子20はダイヤモンド層2の誘電体層3a及び3bと接する両界面近傍に

10

20

30

40

50

て短波長の紫外線を発光する。このような機構は紫外線発光素子 20 のエネルギーバンド構造により説明することができる。図 4 は、本実施例に係る紫外線発光素子のエネルギーバンド構造を示す模式図であって、(a) は電圧を印加する前、(b) は電圧を印加した後の構造を示す。

【0032】図 4 (a) に示すように、ダイヤモンド層 26 は夫々その両側の第 1 誘電体層 30 及び第 2 誘電体層 23 より禁止帯が狭いため、第 1 誘電体層 30 及び第 2 誘電体層 23 の価電子帯レベル 31 及び 24 より高い価電子帯レベル 27 と、第 1 誘電体層 30 及び第 2 誘電体層 23 の伝導帯レベル 32 及び 25 より低い伝導帯レベル 29 を有しており、従って、ダイヤモンド層 26 と第 1 誘電体層 30 及び第 2 誘電体層 23 との界面にはエネルギー順位の差による障壁が夫々形成されている。また、ダイヤモンド層 26 は、B が添加された p 型半導体であるため、価電子帯レベル 27 と伝導帯レベル 29 との間の禁止帯内のフェルミレベル 28 が価電子帯レベル 27 近傍に低下している。更に、誘電体層 23 及び 30 に夫々接した第 2 電極 21 及び第 1 電極 33 のフェルミレベル 22 及び 34 は第 1 及び第 2 誘電体 30、23 の禁止帯内に位置している。

【0033】このような構造を有する紫外線発光素子 20 に、第 1 電極が正で第 2 電極が負となる電圧を印加すると、図 4 (b) に示すように、エネルギーレベルのうちフェルミレベル 28 以外は第 2 電極 21 側の誘電体層 23 から第 1 電極側の誘電体層 30 にかけて、第 2 電極側が高くなって傾斜する。なお、ダイヤモンド層 26 の両側は夫々誘電体層 23、30 とは連続しておらず、従って、その界面は障壁となっている。また、ダイヤモンド層 26 の誘電体層界面近傍以外の価電子帯レベル 27 及び伝導帯レベル 29 は一定値となっているため、ダイヤモンド層 26 の誘電体層 23 と接する界面近傍において、価電子帯レベル 27 がフェルミレベル 28 を上回り、この領域で正孔蓄積層 35 を形成している。そして、第 2 電極 21 の電子 36 がトンネリング効果により誘電体層 23 を通過し、電子 36 の波動関数と、正孔蓄積層 35 の正孔の波動関数とが重なり、電子 36 と正孔とが再結合して紫外線を発光する。また、ダイヤモンド層 26 の誘電体層 30 と接する界面近傍付近において、第 1 電極 33 から注入され誘電体層 30 を通過したホール 37 の波動関数と、界面の障壁によって拡散が止められた電子 38 の波動関数とが重なり、ホール 37 と電子 38 とが再結合発光する。

【0034】このように構成された第 2 の実施例においては、ダイヤモンド層の両面に比誘電率の高い誘電体層が形成されているため、ダイヤモンド層内に電子及び正孔が効率よく蓄積され、紫外線がその障壁近傍の局所領域であるダイヤモンド層 26 の両端部の 2 箇所において発光する。また、電界型ルミネッセンスであり、高電圧

を必要とするが、高周波駆動が可能である。周波数の上昇と共に発光強度は上昇するため、第 1 及び後述する第 3 の実施例と比較すると高い輝度を得ることができる。また、製造方法も比較的容易である。

【0035】次に、本発明の第 3 の実施例について説明する。図 5 は本実施例に係る紫外線発光素子を示す断面図である。なお、図 5 に示す第 3 の実施例において、図 1 に示す第 1 の実施例と同一の構成要素には同一の符号を付してその詳細な説明は省略する。

【0036】図 5 に示すように、本実施例に係る紫外線発光素子 40 は、比誘電率が 30 以上の高誘電体又は強誘電体からなる誘電体層 3 と、その両面に夫々高濃度の B を添加して積層された p 型半導体である第 1 ダイヤモンド層 2a 及び第 2 ダイヤモンド層 2b とから構成されている。そして、第 1 ダイヤモンド層 2a 及び第 2 ダイヤモンド層 2b には夫々金等の金属製の第 1 電極 4 及び第 2 電極 5 が形成されている。

【0037】次に、このように構成された紫外線発光素子 40 の動作について説明する。第 1 電極に正、第 2 電極に負を印加すると、第 2 ダイヤモンド層の誘電体層に接する界面近傍に蓄積された電子がトンネリング効果により誘電体層を通過し、第 1 ダイヤモンド層に形成された正孔蓄積層の正孔と再結合発光する。こうして、紫外線発光素子 40 から高輝度及び高効率の紫外線が発光される。このような機構は紫外線発光素子 40 のエネルギーバンド構造により説明することができる。図 6 (a) 及び (b) は紫外線発光素子のエネルギーバンド構造を示す模式図であって、(a) は電圧を印加する前、(b) は電圧を印加した後を示す図である。

【0038】図 6 (a) に示すように、誘電体 46 の両側に積層された第 1 及び第 2 ダイヤモンド層 49 及び 41 は夫々一定の価電子帯レベル 50 及び 42 並びに伝導帯レベル 52 及び 44 を有している。このダイヤモンド層は B が添加された p 型半導体であるため、価電子帯レベル 50 及び 42 近傍まで夫々フェルミレベル 51 及び 43 が低下している。また、誘電体層 46 はダイヤモンド層 49 及び 41 より禁止帯が広いため、価電子帯レベル 47 が隣接するダイヤモンド層の価電子帯レベルより低く、誘電体層 46 の伝導帯レベル 48 は隣接するダイヤモンド層の伝導帯レベルよりも高く、誘電体層 46 の両端には障壁が形成されている。

【0039】このようなバンド構造を有する紫外線発光素子 40 の第 1 ダイヤモンド層 49 側が正で、第 2 ダイヤモンド層側 41 が負となるように電圧を印加すると、図 6 (b) に示すように、第 1 ダイヤモンド層 49 のフェルミレベルが低下し、誘電体層 46 の価電子帯レベル 47 及び伝導帯レベル 48 は第 2 ダイヤモンド層 41 側が高くなって傾斜する。また、第 1 ダイヤモンド層 49 では、フェルミレベル 51 が一定値であるのに対して、誘電体層 46 と接する界面近傍において、価電子帯レベ

ル50及び伝導帯レベル52が夫々上昇し、これにより、価電子帯レベル50がフェルミレベル51を超える領域において正孔蓄積層53が形成される。また、第2ダイヤモンド層41の誘電体層46の界面近傍においては、伝導帯レベル44が誘電体層46のエネルギー準位に引かれて低下し、ダイヤモンド層41の誘電体層46との界面の障壁において電子が蓄積されている。そして、蓄積されている電子54が誘電体層46をトンネリング効果により通過し、電子54の波動関数が第1ダイヤモンド層49の正孔蓄積層53の正孔の波動関数と重なって再結合することにより、紫外線が発光される。

【0040】このように構成された第3の実施例においては、膜厚が薄い誘電体層をBを添加した半導体ダイヤモンド薄膜により挟み込む構造となっているため、両方向の電圧を印加することができ、これにより第1の実施例と同程度の発光強度を得ることができる。

【0041】次に、本発明の第4の実施例について説明する。図7は、本実施例の紫外線発光素子を示す断面図である。なお、図7に示す第4の実施例において、図1に示す第1の実施例と同一の構成要素には同一の符号を付してその詳細な説明は省略する。本実施例の紫外線発光素子60は、高濃度のBを添加したp型半導体ダイヤモンド層2と、その上面に形成され比誘電率が30以上の高誘電体又は強誘電体からなる誘電体層3と、更にその上面に形成されたn型の半導体層61との3層から構成されている。そして、ダイヤモンド層2及びn型半導体層61に夫々接する金等の金属製の第1電極4及び第2電極5が形成されている。なお、n型半導体層は、n型の半導体ダイヤモンド層であってもよい。

【0042】次に、この紫外線発光素子60の動作について説明する。ダイヤモンド層2側に接続する第1電極4に正の電圧を、n型半導体層61に接続する第2電極に負の電圧を印加することにより、n型半導体層61に蓄積された電子がトンネル効果により誘電体層3を通過してダイヤモンド層2に蓄積された正孔蓄積層の正孔と再結合することにより高輝度及び高効率の紫外線を発光する。このような機構は紫外線発光素子60のエネルギーバンド構造により説明することができる。図8は、紫外線発光素子のエネルギーバンド構造を示す模式図であって、(a)は電圧を印加する前、(b)は電圧を印加した後を示す図である。

【0043】図8(a)に示すように、誘電体層66の一方に接するp型ダイヤモンド層69の価電子帯レベル70近傍のフェルミレベル71と、誘電体層66の他方に接するn型半導体層62の伝導帯レベル65近傍のフェルミレベル64とが同一のエネルギーレベルになるよう、ダイヤモンド層69の価電子帯レベル70及び伝導帯レベル72はn型半導体層62の価電子帯レベル63及び伝導帯レベル65より夫々高くなっている。また、誘電体層66の禁止帯は広いため、その価電子帯レベル

67はダイヤモンド層69の荷電子帯レベル70より低く、伝導帯レベル68はダイヤモンド層69の伝導帯レベル72より高くなっており、誘電体層66の両端部ではこれらのエネルギーレベルの差による障壁が形成されている。

【0044】このような構造を有する紫外線発光素子の第1電極に正、第2電極に負の電圧を印加すると、図8(b)に示すように、ダイヤモンド層69のフェルミレベル71が低下し、価電子帯レベル70及び伝導帯レベル72が夫々n型半導体層62の価電子帯レベル63及び伝導帯レベル65より低くなる。そして、n型半導体層62中で電子の伝導帯レベル65が誘電体層66との界面近傍にてフェルミレベル64より低下し、ここに蓄積された電子74がトンネリング効果により誘電体層66を通過し、ダイヤモンド層69に注入される。一方、ダイヤモンド層69では、価電子帯レベル70が誘電体層66との界面近傍にてフェルミレベル71を超え、ここに正孔蓄積層73が形成されている。従って、ダイヤモンド層69に注入された電子74と正孔蓄積層73の正孔との波動関数が重なって電子74と正孔とが再結合して紫外線を発光する。

【0045】このように構成された第4の実施例においては、n型半導体層を使用するため、n型半導体層の電子とp型ダイヤモンド層の正孔との再結合による発光を極めて効率的に行うことができ、第1の実施例乃至第3の実施例よりも高い発光強度を有する。

【0046】

#### 【実施例】第1実施例

白金純度が99.99%、直径が10mm、厚さが2mmで、(111)結晶面を有する単結晶白金基板上に、無機材研型のマイクロ波CVD装置を使用して、ダイヤモンド膜を気相合成した。気相合成時のガス成分は、水素希釈したメタン(メタン濃度0.3%)にジボラン( $B_2H_6$ )を添加したものを使用した。合成時の原料ガス中のBの原子濃度と炭素の原子濃度の比(以下、B/Cという。)は4000ppmとした。また、マイクロ波投入電力及び基板の位置を調整して基板温度を800乃至890℃とした。このような条件で、30時間気相合成を実施した結果、膜厚が約6 $\mu$ mの(111)結晶面が方位整合した高濃度Bドーパダイヤモンド膜が得られた。

【0047】次に、スパッタリング蒸着により、高濃度Bドーパダイヤモンド膜上に、比誘電率が30以上の高誘電体又は強誘電体からなる誘電体層を形成するため、チタン酸バリウムを膜厚が約50Åになるように蒸着した。なお、この誘電体層を形成する高誘電体又は強誘電体としては、PZT、SrTiO<sub>3</sub>及びLiNbO<sub>3</sub>を使用してもよい。そして、フォトリソグラフィにより格子状の金電極をチタン酸バリウム上に500Å蒸着した。その後、白金電極を接地し、格子状の金電極に負の電圧



を20V印加したところ、発光ピーク位置が250nmの紫外線発光が得られた。

#### 【0048】第2実施例

図9は本実施例に係る紫外線発光素子を示す断面図である。まず、1辺が3mmの正形状であるType I Ia

(窒素の不純物含有量が1ppm以下である高純度の単結晶ダイヤモンド)のダイヤモンド単結晶基板81の

(100)面上に、無機材研型のマイクロ波CVD装置を使用して、マイクロ波投入電力及び基板の位置を調整し、基板温度を750乃至950度とし、7時間、気相合成を実施して約2μmのホモエピタキシャル高濃度Bドーパダイヤモンド膜2を形成した。気相合成時の原料ガスとしては水素希釈したメタン(メタン濃度0.5%)にジボランを添加したものを使用し、合成時のB/Cは4000ppmとした。この上に、フォトリソグラフィ技術を使用して、スパッタリング蒸着により1対のPZT膜3a及び3bを約100Å蒸着した。

【0049】更に、PZT膜3a及びPZT膜3b上にスパッタリング装置を使用して、膜厚約50Åの金からなる第1電極4及び第2電極5を蒸着し、紫外線発光素子80を形成した。そして、両電極間に周波数が500Hz、ピーク電圧が50Vの交流電圧を印加したところ、発光ピークが250nmの紫外線発光が得られた。

#### 【0050】第3実施例

白金純度が99.99%、直径10mm、厚さが2mm、(111)結晶面を有する単結晶白金基板上に、無機材研型のマイクロ波CVD装置を使用してダイヤモンド膜を気相合成した。気相合成時のガス成分は、水素希釈したメタン(メタン濃度0.3%)にジボランを添加したものを使用した。合成時のB/Cは4000ppmとした。また、マイクロ波投入電力及び基板の位置を調整して基板温度を800乃至890℃とした。このような条件で、30時間気相合成を実施した結果、膜厚が約6μmの(111)結晶面が方位整合した高濃度Bドーパダイヤモンド膜が得られた。

【0051】次に、スパッタリング蒸着により、高濃度Bドーパダイヤモンド膜上に、チタン酸バリウムを膜厚が約50Åになるように蒸着した。更に、この上に膜厚2μmのn型c-BN膜をホローカソード放電ガンを使用した活性化反応性蒸着法により形成した。原料には、固体ホウ素、窒素、水素及びシランを使用し、基板温度は500乃至600℃とした。そして、スパッタリング装置を使用してn型c-BN膜上に約50Åの金電極を蒸着し、紫外線発光素子を形成した。形成した紫外線発光素子の両電極間に50Vの電圧を印加したところ、発光ピーク位置が250nmの紫外線発光が得られた。

#### 【0052】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明によれば、高濃度のBを添加したp型半導体層と、高誘電体又は強誘電体からなる誘電体層とを有するため、これらが

接する界面のエネルギー準位の障壁を利用して正孔を蓄積させ、電子と再結合させることにより、ダイヤモンドの大きなエネルギーギャップを利用して高輝度な紫外線を効率よく発光させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係る紫外線発光素子を示す断面図である。

【図2】本発明の第1の実施例に係る紫外線発光素子のエネルギーバンド構造を示す模式図であって、(a)は電圧を印加する前を示す図、(b)は電圧を印加した後を示す図である。

【図3】本発明の第2の実施例に係る紫外線発光素子を示す断面図である。

【図4】本発明の第2の実施例に係る紫外線発光素子のエネルギーバンド構造を示す模式図であって、(a)は電圧を印加する前を示す図、(b)は電圧を印加した後を示す図である。

【図5】本発明の第3の実施例に係る紫外線発光素子を示す断面図である。

【図6】本発明の第3の実施例に係る紫外線発光素子のエネルギーバンド構造を示す模式図であって、(a)は電圧を印加する前を示す図、(b)は電圧を印加した後を示す図である。

【図7】本発明の第4の実施例に係る紫外線発光素子を示す断面図である。

【図8】本発明の第4の実施例に係る紫外線発光素子のエネルギーバンド構造を示す模式図であって、(a)は電圧を印加する前を示す図、(b)は電圧を印加した後を示す図である。

【図9】本発明の第2実施例に係る紫外線発光素子を示す断面図である。

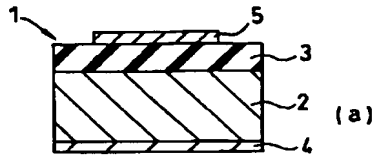
【図10】従来の紫外線発光素子を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

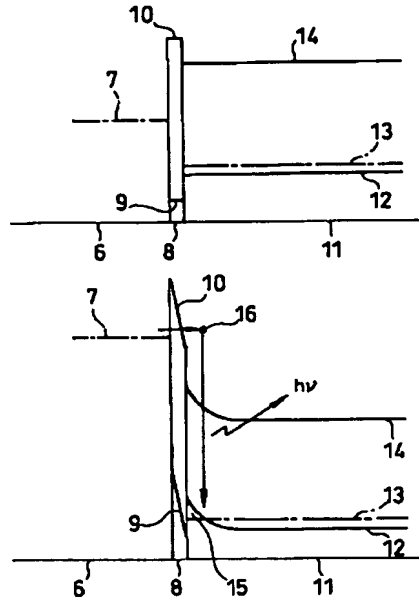
1、20、40、60、80、100；紫外線発光素子  
2、2a、2b、11、26、41、49、69、102、103；ダイヤモンド層  
3、3a、3b、8、23、30、46、66；誘電体層  
4、5、6、21、33、104、105；電極  
7、13、22、28、34、43、51、64、71；フェルミレベル  
9、12、24、27、31、42、47、50、63、67、70；価電子帯レベル  
10、14、25、29、32、44、48、52、65、68、72；伝導帯レベル  
15、35、53、73；正孔蓄積層  
16、36、38、54、74；電子  
37；ホール  
61、62；n型半導体層  
81；ダイヤモンド基板



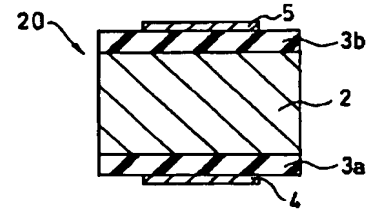
【図1】



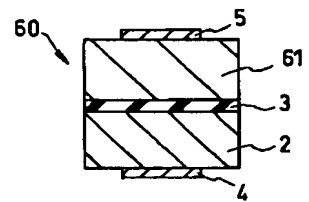
【図2】



【図3】

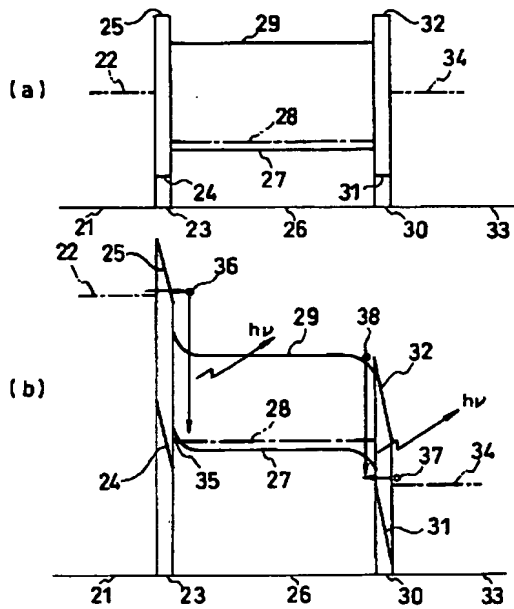


【図7】

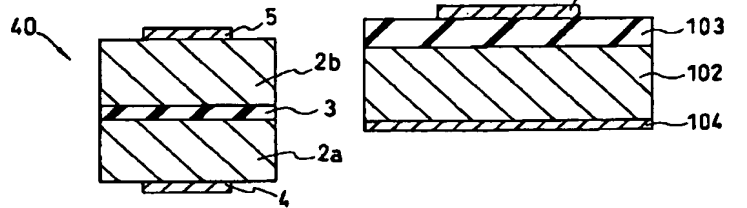


【図10】

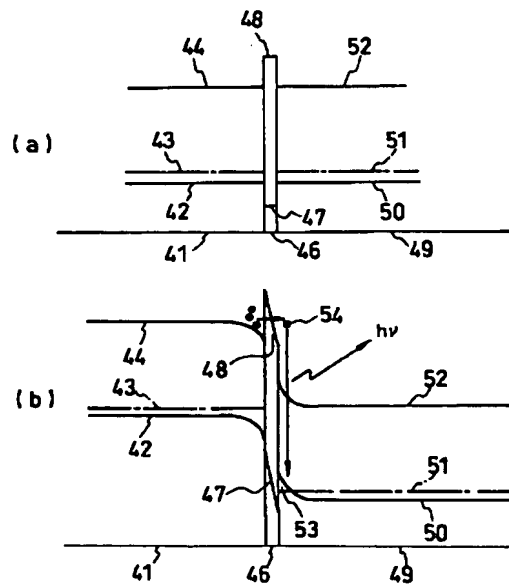
【図4】



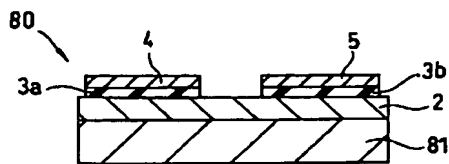
【図5】



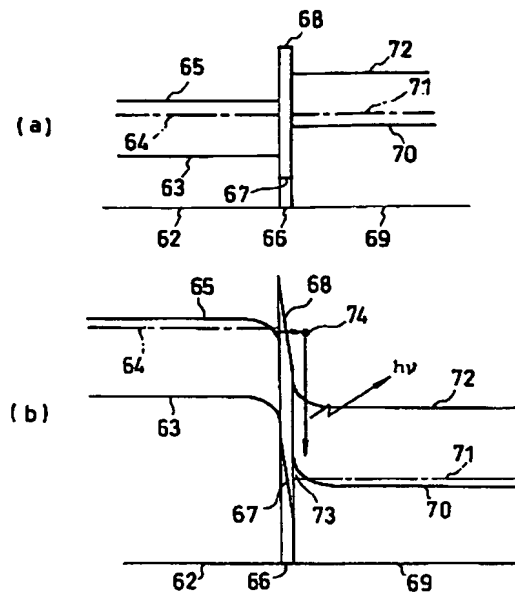
【図6】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 憲一  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

Fターム(参考) 5F041 AA03 AA04 AA11 CA06 CA33  
CA47 CA91